

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-206600

(43) 公開日 平成5年(1993)8月13日

(51) Int. Cl. 5		識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K	1/09	D	8727-4 E		
B 3 2 B	27/16		6122-4 F		
G 0 3 F	7/027	5 0 2			
	7/028				
	7/40		7124-2 H		
審査請求		未請求	請求項の数 1	(全 1 1 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-145606

(22) 出願日 平成4年(1992)6月5日

(31) 優先権主張番号 特願平3-316448

(32) 優先日 平3(1991)11月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 池田 正紀
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株
式会社内

(72) 発明者 高橋 秀明
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株
式会社内

(72) 発明者 山田 浩
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株
式会社内

(54) 【発明の名称】 導体パターン形成用積層体

(57) 【要約】

【目的】 フォトリソグラフィを用いてパターン化し、その後の焼成工程を経て銅の導電体パターンを形成するための積層体を提供する。

【構成】 カルボキシル基を含有する感光性樹脂組成物と酸素含有量が0.5重量%以下の銅系金属粉末とからなる光重合性銅ペースト組成物をセラミックスグリーンシート上に薄膜状に塗布した構造を特徴とする積層体。

【効果】 光重合性銅ペースト組成物をセラミックスグリーンシート上に薄膜状に塗布した積層体を用いることによって、カルボキシル基を含有する有機バインダーを用いた従来の銅ペースト組成物に比較して保存安定性が高く、しかも高い電気伝導性を有する厚膜ファインパターンの形成が可能となった。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)、(B)、(C)の3成分から成る感光性樹脂組成物5重量部に対して、酸素含有量が0.5重量%以下の銅系金属粉末20~500重量部を加えてなる光重合性導電ペースト組成物を1000℃以下の温度で焼成可能なセラミックスグリーンシート上に積層した導体パターン形成用積層体。

(A) 1種以上のエチレン性不飽和化合物より形成される重合体であって、カルボキシル基を1個以上含有するエチレン性不飽和化合物のモノマーユニットを少なくとも1モル%以上含有する重合体50重量部

(B) 重合性多官能モノマー10~300重量部

(C) 光重合開始剤0.1~10重量部

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、写真製版技術によってパターン化し、その後の焼成工程によってセラミックス基板上に金属導電体層を形成するための光重合性導電ペースト組成物とセラミックスグリーンシートからなる積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、高密度多層回路基板上にパターン化した厚膜絶縁体、抵抗体、導電体層を得るために、有機バインダーに無機粉末を混合した感光性のペースト材料をスクリーン印刷等の印刷技術を用いて基板上にパターン化させ、その後の焼成工程によって有機バインダーを飛散させることが行われていた。

【0003】しかしながら、スクリーン印刷法では、工業的に安定して100μm以下の線幅を有する絶縁体、抵抗体、導体等のパターンを形成することは困難であった。また、この限界付近ではスクリーンの製版精度も悪く誤差を生じ易いという問題点がありパターンの高密度化が困難であった。そこで、スクリーン印刷法の限界をやぶる高密度パターンを得ることを目的として感光性樹脂組成物と無機粉末とを混合した感光性を有するペーストの検討が行われてきた。特にその中でも微細な配線パターンの要求の高い導電体ペースト材料は重要であり、この導電体ペースト組成物については感光性樹脂と金属粉末とを混合した感光性導電ペースト組成物の検討が行われてきた(例えば、特開昭54-121967号公報、特開昭54-13591号公報、特開昭59-143149号公報、ヨーロッパ特許出願公開第414166号明細書、同第414167号明細書)。

【0004】より高い電気伝導性、焼成時のカーボンの低残存性及び体積収縮にともなう高い寸法安定性を得るためには極めて高い金属粉末の含有が必要である。また、形成されるパターンが微細になればなる程、その金属パターンにはより高い電気伝導性が要求される。しかし、一般的に金属粉末を含有する系では光線透過性が低い、高濃度に金属粉末を含有させた感光性導電ペースト

材料を用いてパターンを形成することは困難である。例えば、上記の特開昭54-121967号公報、特開昭54-13591号公報、特開昭59-143149号公報において、金属粉末を含有させた実施例の記載では、最も多量に金属粉末を含有させた系が45重量%であった。本発明者も、上記特許に記載されているポリメチルメタクリレート、2官能性アクリレートモノマー、ベンジルジメチルケタール重合開始剤からなる感光性樹脂成分に銅粉末70重量%含有する銅ペースト組成物においてフォトリソグラフィーを用いてパターンの形成を試みたが、露光部の深さ方向への硬化性が不十分でパターンの形成はできなかった。

【0005】また、ヨーロッパ特許出願公開第4141667号明細書において、銅粉末を82重量%含有させた実施例の記載では、約10μmの膜厚でシート抵抗値4mΩ/□が得られているが、この値はバルク銅の電気伝導度の約半分の値にとどまるものであり、より高い電気伝導性を有する導電体を得るためには、より高濃度の銅の含有が必要である。

【0006】ヨーロッパ特許出願公開第414166号明細書、同第414167号明細書では、光重合性導電ペースト組成物を支持体上に被覆した状態で保存し、基板上にラミネートして用いる方法が記載されている。高い電気伝導性を有する導電体を得るためには金属粉末を高濃度に含有させることが必要である。しかし、前記特許に記載の方法では金属粉末の含有量を高くするとラミネート時の基板への接着性が低いために基板上への光重合性導電ペースト組成物を移動させることができない。

【0007】カルボキシル基含有重合体を使用した例が前記ヨーロッパ特許出願公開第414166号明細書、同第414167号明細書に記載されており、これらの特許における実施例で使用されている重合体の分子量は7000と非常に小さいものである。しかし、露光部と未露光部の現像液に対する溶解度のコントラストを高くし、ファインパターンを形成するためには分子量の比較的大きな5万以上の重合体の使用が有効である。しかしながら、金属粉末として特に銅系金属粉末を、また分子量が1万以上でカルボキシル基を含有するモノマーユニットを5重量%を越えて有する重合体を使用した場合、作成したペースト組成物を空气中で保存すると、その流動性が全く失われてしまう程極端に高粘度化し基板上に塗布できなくなるという重大な問題が発生した。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高濃度に銅系金属粉末を含有するために、非常に高い電気伝導性を有する厚膜ファインパターンの形成が可能であるが、保存安定性の極めて低い光重合性導電ペースト組成物を保存するための方法として有効な、また基板にラミネートする工程を省くことのできる積層体を提供することを目指すとする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、非常に高濃度に銅系金属粉末を含有するが故に極めて高い電気伝導性を有する導電体層の形成が可能であるが、保存安定性の極めて低い光重合性導電ペースト組成物の利用方法を検討した結果、前記光重合性導電ペースト組成物をセラミックスグリーンシート上に塗布した積層体の形態で保存することによって、高粘度化のために基板上に塗布できなくなるという問題点及び光を照射していない未露光部の溶解性が低下するという問題点を解決できること

を見いだした。また、この積層体を露光、現像工程によりファインパターン化し、更にパターンを形成した積層体を多層に重ねて熱圧着し、その後焼成することによって有機物成分を飛散させることにより、セラミックス多層回路基板を容易に作成できる利点を有する新しいシステムである。

【0010】これまで、セラミックス多層回路基板は、グリーンシート上にスクリーン印刷法を用いてパターンを形成する工程を経て作成されていたが、前述したようにスクリーン印刷法ではパターンの微細化には限界がある。しかし、グリーンシート上に光重合性導電ペースト組成物を積層した積層体を用いることにより、より微細な電気伝導性の極めて高いパターンの形成が可能となる。

【0011】本発明者はポリマーの繰り返し単位中にカルボキシル基を有するモノマーユニットを1重量%を越えて含有する感光性樹脂組成物と銅系金属粉末との組成物でセラミックスグリーンシートを被覆して積層体とすることにより、光重合性導電体組成物の保存安定性を高めることができ、さらに当該積層体を露光、現像工程を経て容易にセラミックス多層回路基板を作成できる従来とは異なる新たなシステムであることを見だし、また、本発明で用いる光重合性導電ペースト組成物は、高濃度に金属粉末を含有するがゆえにバルクの金属銅の電気伝導性に匹敵する程の非常に高い電気伝導性を有する微細なパターンの形成が可能であることを新たに見だし、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本願発明は以下のとおりである。

1. 下記(A)、(B)、(C)の3成分から成る感光性樹脂組成物5重量部に対して、酸素含有量が0.5重量%以下の銅系金属粉末20~500重量部を加えてなる光重合性導電ペースト組成物を1000℃以下の温度で焼成可能なセラミックスグリーンシート上に積層した積層体。

(A) 1種以上のエチレン性不飽和化合物より形成される重合体であって、カルボキシル基を1個以上含有するエチレン性不飽和化合物のモノマーユニットを少なくとも1重量%以上含有する重合体50重量部

(B) 重合性多官能モノマー10~300重量部

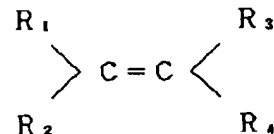
(C) 光重合開始剤0.1~10重量部

本発明は、重合体に重合性多官能モノマーおよび光重合開始剤を添加して感光性を付与した感光性樹脂組成物に銅系金属粉末を混合した光重合性導電ペースト組成物を、セラミックスグリーンシート上に被覆した積層体を提供するものである。また、この積層体を露光、現像する工程とその後焼成する工程により、銅を主成分とする導電体層をセラミックスシート上に形成するものである。

【0013】本発明における感光性樹脂組成物とは、重合体、重合性多官能モノマーおよび光重合開始剤の3成分からなり、以下に詳細について述べる。本発明に用いる重合体とは、1種以上のエチレン性不飽和化合物より形成される重合体であって、カルボキシル基を1個以上含有するエチレン性不飽和化合物のモノマーユニットを少なくとも1モル%含有することを特徴とする重合体である。本発明において用いる重合体のエチレン性不飽和化合物として各種の化合物が使用できるが、熱によって容易に解重合あるいは分解し、カーボンその他の物質がほとんど残存しない重合体を形成するモノマーが好ましい。本発明に使用できるモノマーユニットの例としては、各種の重合性ビニルモノマーが使用できるが例えば下記化1で示した化合物あるいは無水マレイン酸のような環状酸無水物型化合物を挙げることができる。

【0014】

【化1】



【0015】〔式中、R₁、R₂、R₃、R₄は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、エステル基、アミノ基、アシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、アセトキシ基、低級アルキル基、フェニル基、あるいはハロゲン原子、カルボキシル基、エステル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アクリル基、メタクリル基等の置換基で置換された低級アルキル基、あるいは一般式-COOR₅または-CONHR₅〔式中、R₅は水素原子、アシル基、炭素数1~18のアルキル基、又はアルキル基のエステル基、ヒドロキシ基、アリル基、アシル基、エチレンオキシド基、カルボン酸無水物基、アクリル基、メタアクリル基等による置換体、又は式(CH₂-CHR₆-O)_nR₇〔式中、R₆は水素又メチル基、R₇は炭素数1~4のアルキル基、n=1~9〕で示される基〕、あるいはハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基等の置換基で置換されたフェニル基を示す。〕その具体例としては例えば以下のようなモノマーが挙げられる。メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、

ト、イソブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ステアリルアクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等のメタクリレート類あるいはアクリレート類、スチレン、クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、エチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等を挙げることができる。

【0016】これらのうち特にメチルメタアクリレート、スチレンおよび α -メチルスチレンを含有するポリマーが非酸化性雰囲気中における焼成においても熱分解性が特に優れているので好ましい。化1で代表される不飽和化合物の一例であるカルボキシル基を具えたエチレン性不飽和化合物として良好なものとして、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等がある。

【0017】 H_2O 又はアルカリ等と容易に反応しカルボン酸やカルボキシレートを生ずる置換基、例えば各種のカルボン酸無水物基もカルボキシル基と同様の効果を発現する。その例としては例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボキシル基に低級脂肪酸無水物、低級脂肪酸ハロゲン化物等を反応させて得られる前記カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物のカルボン酸無水物を挙げることができる。あるいは、無水マレイン酸等の環状酸無水物型化合物を用いることができる。また、水、アルカリと容易に反応する官能基としてスルホン酸基を含有する重合体も使用できる。

【0018】用いる重合体の分子量は特に限定しないが、通常分子量が1000から300万の間の重合体を使用される。分子量が1000より小さい低分子量重合体を用いると導電性粉末の保持性が悪くなり好ましくない。又、分子量が300万を越えると溶剤および現像液への溶解性が悪化し、光重合導電ペースト組成物の作成工程および現像工程において困難となる。好ましくは分子量が1万から100万の重合体、さらに好ましくは分子量が10万から100万の重合体を選択できる。また、分子量分布のそろった重合体を使用することが現像特性を向上させるためには好ましい。

【0019】本発明で用いる重合体において、1モル%より少ないカルボキシル基含有モノマーユニットの含有率では、金属粉末の樹脂中での分散性が悪くファインパターンを得ることが困難となるので好ましくない。重合体中のカルボキシル基の含有量により、現像工程において水系現像液および有機溶剤系現像液を使うことができる。重合性多官能モノマーとの兼ね合いによるので一概に言えないが、水系現像液を使用するためにはポリマー中のカルボキシル基含有モノマーユニットの含有率は好ましくは5モル%以上、特に好ましくは10モル%以

上、さらに好ましくは20モル%以上である。カルボキシル基含有モノマーユニットの含有率があまり低すぎると、水系現像液に難溶となるので好ましくない。また、極性有機溶剤で現像する場合には、カルボキシル基含有モノマーユニットの含有率の上限は特に限定しないが、非極性有機溶剤で現像する場合には、カルボキシル基含有モノマーユニットの含有率は10モル%以下好ましくは5モル%以下である。10モル%を越えてカルボキシル基含有モノマーユニットが含有されると非極性有機溶剤に難溶となるので好ましくない。

【0020】本発明に使用される重合性多官能モノマーとは、光重合開始剤の作用によりラジカル重合反応あるいはカチオン重合反応する官能基を分子内に2個以上含有する化合物である。例えばアクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基、マレイン酸エステル、アリル基、ビニルエーテル、ビニルアミノ基、アセチレン性不飽和基等を分子内に含有する化合物を挙げることができる。これらの化合物は光重合開始剤の作用により重合反応し、前記重合体と相互侵入網目構造を形成することによりゲル化して現像液に不溶となる重合組成物を形成する。

【0021】ラジカル反応する重合性多官能モノマー（以下、ラジカル重合性モノマーという。）は各種の化合物を使用できるが、多官能性アクリレート又は多官能性メタアクリレートモノマーが特に重合性が高くゲル化しやすいので好ましい。例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート等のポリエチレングリコールジアクリレート、あるいはポリウレタンジアクリレート類およびそれ等に対応するメタアクリレート類、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、化2に構造を示したエチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、化3に構造を示したプロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、化4に構造を示したエピクロロヒドリン変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、化5に構造を示したエチレンオキシド変性リン酸トリアクリレート、化6に構造を示したエピクロロヒドリン変性グリセロールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート等に代表される多官能アクリレートあるいはそれ等に対応するメタアクリレートモノマーを選択することができる。またポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸等のカルボキシル基含有ポリマーにブタンジオールモノアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート等をエステル化、アミド化反

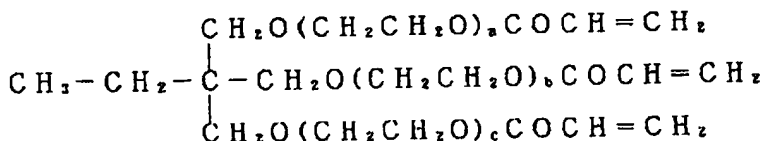
応させアクリレート基を導入した多官能アクリレート類を用いることができる。

【0022】特に3官能および4官能モノマーを用いた系で光重合感度の高い感光性樹脂組成物が得られた。また、3官能および4官能モノマーに2官能モノマーを混合することによっても光硬化性感度の高い感光性樹脂組成物が得られる。これらのラジカル重合性モノマーは、単独あるいは混合物であっても良い。本発明における感*

* 感光性樹脂組成物には単官能モノマーが入っていてもかまわない。その含有量は50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。単官能モノマーを50重量%を超えて含有させると、ペースト組成物の露光部の重合体との相互侵入網目構造の形成が不十分となり、ゲル化の低下をもたらすため好ましくない。

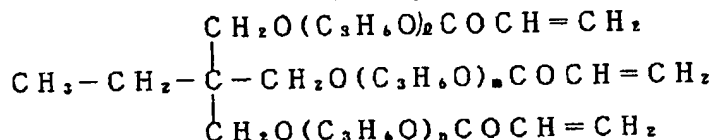
【0023】

【化2】



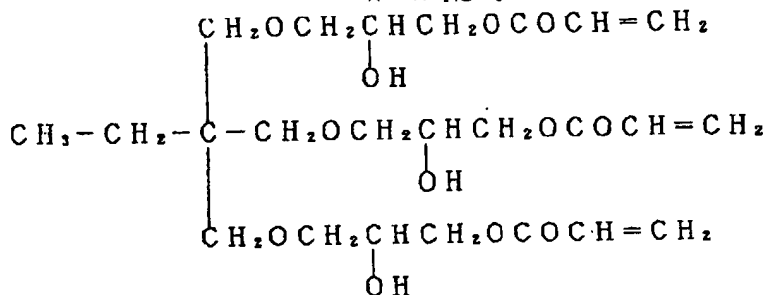
【0024】

※ ※ 【化3】



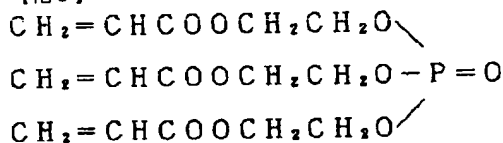
【0025】

★ ★ 【化4】



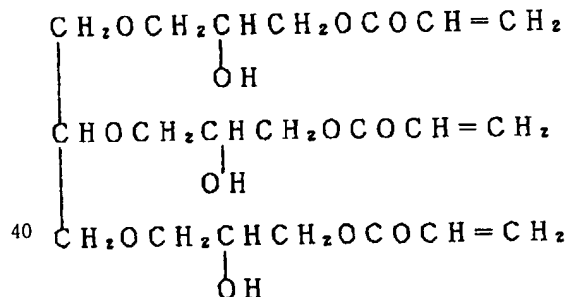
【0026】

【化5】



【0027】

【化6】



【0028】カチオン重合する重合性多官能モノマー

(以下、カチオン重合性モノマーという。)としては、通常の開環重合反応あるいはビニル重合反応する化合物等を使用することができる。開環重合する化合物として分子内にエポキシ基、シクロヘキセンオキシド基、トリシクロデセンオキシド基、シクロペンテンオキシド

50 ド基等を有する化合物を使用することができる。例え

ば、アリルグリシジルエーテル、*n*-ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等を挙げることができる。

【0029】また、ビニル重合するカチオン重合性モノマーとして分子内にビニルエーテル基、*p*-メトキシスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、イソプテン、ブタジエン等を含有する化合物を挙げることができる。これらのカチオン重合性モノマーは単独あるいは混合物であっても良い。特に2官能、3官能、4官能モノマーが感度が高く好ましい。単官能モノマーを添加することができるが、その添加量はモノマー全体の50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。ラジカル重合性モノマーの場合と同様50重量%を越えて単官能モノマーを添加すると、重合体との相互侵入網目構造の形成が不十分となり、ゲル化の低下をもたらすため好ましくない。

【0030】本発明の光重合開始剤は、重合体(A)50重量部に対して0.1~10重量部添加する。0.1重量部より少ない光重合開始剤の添加量ではペースト組成物の光硬化性が低く好ましくない。また、10重量部を越えて添加しても光硬化性の向上は見られず、逆に硬化性を低下させるので好ましくない。本発明の光重合開始剤として、可視、近紫外または紫外光線照射後の光化学反応によってラジカルあるいはルイス酸を発生する通常の化合物を使用することができるが、作業性等を考慮すると紫外光領域に分光感度の高い化合物が好ましい。ラジカル重合反応を誘起する化合物として、ベンゾフェノン類、ピシナルケトン類例えばジアセチル、ベンジル、 α -ピリジル、アシロイン類例えばベンゾイン、ピバロイン、 α -ピリドイン、ベンゾイン類例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノン類例えば4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、チオキサントン系例えば、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロルチオキサントン、2,4-ジプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、アントラキノン類例えば、エチルアントラキノン、ベンズアントラキノン、ジアミノアントラキノン、これらの他にもカンファーキノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、ジベンゾスベロン、4,4'-ジエチルイ

ソフタロフェノン、アシルホスフィンオキサイドを選択することができる。特にベンゾフェノン類、チオキサントンおよびその誘導体、アントラキノン類が好ましい。これらの単独あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0031】また、カチオン重合反応を誘起させる光重合開始剤としては、アリールジアゾニウム、ジアリールハロニウム、トリフェニルホスホニウム、ジアルキル4-ヒドロキシルホニウム、ジアルキル4-ヒドロキシフェニルホニウム、アレン-鉄錯体等のPF₆⁻、AsF₆⁻、BF₄⁻、SbF₆⁻塩等を挙げることができる。

【0032】また、アミン系光開始助剤を添加することができる。光開始助剤とはラジカル反応を誘起させる光開始剤と併用すると光開始剤単独使用より光重合開始反応が促進され、硬化反応を効率的にするものであり、主として脂肪族、芳香族アミンが使用される。例えば、トリエチレンテトラミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、*n*-ブチルアミン、*N*-メチルジエタノールアミン、ジエチルアミノエチルメタアクリレート、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(*n*-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等を選択できる。特にミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノフェノン、4-ジエチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(*n*-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等の芳香族アミンが好ましい。光開始助剤は、光開始剤1重量部に対して0.1~10重量部、好ましくは、0.5~5重量部の範囲で添加できる。上記範囲以外の添加は、ペースト組成物の光硬化性の向上に寄与しないので好ましくない。

【0033】本発明に用いる感光性樹脂組成物中の重合体と重合性多官能モノマーとの割合は、光重合性導電ペースト組成物のパターン形成特性に重要である。それぞれの割合は、次の範囲にあることが望ましい。

重合体 50重量部

重合性多官能モノマー 10~300重量部

重合性多官能モノマーが300重量部を越えるとペースト組成物として良好な粘度を維持することが困難となる。又露光、現像工程におけるパターン形成性が悪くなり好ましくない。又重合性多官能モノマーが10重量部以下になると露光部と未露光部の現像工程における溶解性の差が少なくなり、パターン形成性が悪化し好ましくない。好ましくは20~100重量部、より好ましくは30~80重量部の重合性多官能モノマーを重合体に添加する。

【0034】また、必要に応じて熱重合禁止剤、可塑剤、溶剤、表面酸化を防止するための防錆剤を加える

ことができる。熱重合禁止剤としては、通常知られているハイドロキノン、メチルハイドロキノン、 α -ブチルカテコール、ピロガロール、フェノールおよびその誘導体、銅あるいは鉄等の塩類等が使用できる。使用量は感光性樹脂組成物100に対して0.01~1重量部程度加えれば熱的な重合を抑えることができる。

【0035】本発明の光重合性導電ペースト組成物には、感光性樹脂組成物の10重量%以下の範囲で可塑性を加えることができる。10重量%を越えて添加すると、感光性樹脂組成物の光硬化性感度を低下させることになるので好ましくない。添加される可塑性剤としては、ジェチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジベンジルフタレート、ポリアルキレングリコール、トリエチレングリコールジアセテート、ポリエチレンオキシド等が好ましい。

【0036】又溶剤の添加は本発明の光重合性導電ペースト組成物を基板上に塗布する時のペースト粘度を調整するために行うもので、溶剤の沸点としては60~260℃のものが操作性が良い。60℃以下のものは揮発性が高く、ペースト混練時に高粘度化をもたらす、また保存安定性を低下させるという問題点がある。又、260℃以上のものを用いると乾燥が不十分となり、露光時にマスク面に密着させることが困難となる。適当な溶剤としては例えば、 n -メチルピロリドン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の高沸点の多価アルコールの誘導体、キシレン等の高沸点の芳香族化合物、ケトン類、エステル類、テルペン類がある。

【0037】本発明で用いる銅系金属粉末とは、銅粉末、銅合金粉末、他の金属で表面を被覆した銅粉末である。銅と合金を形成する金属として特に限定しないが、金、銀、パラジウム、白金等の貴金属、アルミニウム、インジウム、亜鉛、ニッケル等の金属が好ましく、特に金、銀、パラジウム、白金等の貴金属及びアルミニウムが好ましい。また、銅粉末の表面を被覆する金属としては、金、銀、白金、パラジウム等の貴金属、ニッケル、アルミニウム、タングステン等の金属を用いることができるが、好ましくは金、銀、白金、パラジウム等の貴金属である。

【0038】粒径の小さな銅系金属粉末の表面は酸化されやすく、金属中の酸素含有量が多い。酸素含有量が多い粉末を使用した場合、ペースト調整中あるいは保存中にペーストの粘性が増大し、ペースト状態を保持することができなくなる場合がある。このような問題を避けるためには、表面の酸化による粉末中の酸素含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.2重量%以下の金属粉末を用いることが必要である。酸素含有量のより少ない金属粉末を得るために還元性ガス雰囲気での焼成による表面酸化物層の還元処理が有効である。また、銅酸化物を

多く含有した金属粉末を使用した場合、調整した感光性導電ペースト組成物の光硬化性が低下する問題もある。

【0039】銅系金属粉末と感光性樹脂組成物との割合は、感光性樹脂組成物の合計量5重量部に対して金属粉末が20~500重量部、好ましくは20~300重量部、より好ましくは20~95重量部の範囲で選択できる。金属粉末の割合が20重量部以下の場合、充填密度が少なすぎるため焼成時に導電性粉末がうまく焼結せず、高い電気伝導性を有しかつ十分な強度を有する導電体層を形成することができない。又有機物成分を充分飛散させることが出来ないために残存カーボン量が多い膜が形成されるため好ましくない。さらに、焼成工程において体積収縮が顕著となるため寸法安定性が低下する問題も生じる。又、銅系金属粉末の割合が500重量部を越えると、感光性樹脂組成物の含有量が少なすぎるためパターン形成ができない。

【0040】銅系金属粉末の形状は球状、柱状、薄片状等任意の形状のものが使用できる。又、粉末の粒径は形成する導電体のパターンの大きさおよび膜厚によって異なるが、一般に100 μ m程度の線幅のパターンを形成する場合には、50 μ m以下の粒径のものが使用できるが、特に線幅が50 μ m程度のパターンを得るためには、用いる粉末の粒径は通常は0.01~20 μ mの範囲のものが使用され、好ましくは0.05~10 μ mの範囲のものが使用される。また、この範囲に粒径が分布している粉末を使用することもできる。0.01 μ mより小さな粒子を使用した場合、非常に酸化され易く光線透過性が悪いのでパターンを形成することが困難となる。また、50 μ m程度のパターンを得るためには、20 μ mより大きな粒子を使用した場合、パターンの解像度が低い。また、表面が酸化しやすい銅系の金属粉末をポリマー等でコートする等の表面処理を施した粉末を使用することもできる。

【0041】本発明では、光重合性導電ペースト組成物を作成する際にガラスフリット等の無機バインダーを添加することもできる。本発明で用いる無機バインダーとしては、ガラス転移温が500~825℃の範囲で粒径が0.5~5 μ mのガラスフリットが好ましい。ガラスの種類としては、硼珪酸ガラス、鉛硼珪酸ガラス、ピスマス硼珪酸ガラス、カドミウム硼珪酸ガラス、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属硼珪酸ガラス等を用いることができる。

【0042】本発明の光重合性導電ペースト組成物のセラミックスグリーンシートへの塗布はスクリーン印刷、ロールコーターあるいはドクターブレード等を用いた通常の方法で行うことができる。グリーンシート上に塗布されるペースト組成物の膜厚は特に限定しないが、50 μ m程度のパターンを得るためには50 μ m以下にすることが好ましい。

【0043】本発明で用いるセラミックスグリーンシー

トとして、1000℃以下の温度でしかも非酸化性雰囲気下で焼成可能であれば使用することができる。例えば、酸化マグネシウム、アルミナ、酸化珪素からなるコージェライトガラス粉末、石英ガラス粉末と珪酸ガラス粉末との混合物、アルミナ粉末と珪酸ガラス粉末との混合物等の粉末を主成分とするグリーンシートを用いることができる。これらの粉末と混合する有機バインダーとしては、非酸化性雰囲気においても解重合、熱分解する重合体を主成分とするものが好ましい。また、グリーンシート上に被覆する光重合性導電ペースト組成物を現像する現像液の種類によって、グリーンシートを構成する有機バインダーを選択する必要がある。すなわち、水系現像液で現像する場合には、この現像液に溶解しない有機バインダーを選択し、有機溶剤で現像する場合には用いる有機溶剤系現像液に溶解しないバインダーを選択する必要がある。水溶液系現像液に溶解しにくく分解しやすい有機バインダーとして、アクリル系、メタクリル系、スチレン系、 α -メチルスチレン系重合体の使用が特に好ましく、また有機溶剤に溶解しにくい系として、アクリル酸、メタクリル酸等の極性基を多く含有する重合体の使用が好ましい。

【0044】グリーンシートの作成方法としては、通常の方法を用いることができる。セラミックス粉末、重合体、可塑剤、解こう剤、溶剤を充分混練し、ドクターブレード等を通して薄膜状にする方法、前記混合物を金型に入れ加熱圧縮する方法等を用いることができる。光重合性導電ペースト組成物をセラミックスグリーンシート状に塗布した積層体を乾燥後、近紫外光線又は紫外光線を用いて露光する。光重合性導電ペースト組成物調整およびパターン化工程の操作性を考慮すると、光重開始剤として近紫外線あるいは紫外線領域の波長範囲に分光感度を有する化合物を用いることが好ましいので、450nmより短波長側の光が発生する光源を用いることが好ましい。例えば、超高压水銀灯、高压水銀灯、キセノン灯、あるいはこの波長範囲の光が発生するレーザー等の光源を用いることができる。

【0045】本発明で使用するカルボキシル基含有感光性樹脂組成物中では銅系金属粉末の分散性が極めて高いため、露光後に水系現像液あるいは有機溶剤系現像液で現像する場合、未露光部の銅系金属粉末は微粒子状に系外にはぐれ出し、しかも高濃度に銅系金属粉末を含有した組成物においてもそのほぐれ出す速度が極めて早い等、従来知られていたポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリ α -メチルスチレン等の有機バインダーにカルボキシル基を含有していないポリマーを使用した従来のペースト組成物を有機溶媒で現像する場合よりもはるかに優れた現像特性を新たに見いだした。その結果、銅系金属粉末とカルボキシル基を含有した感光性樹脂組成物を混合した光重合性導電ペースト組成物において、これまで不可能であった微細パターンの形成が可能とな

った。

【0046】水系現像液としては弱アルカリ性水溶液が好ましい。アルカリ現像液の例としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の無機アルカリおよびヒドロキシトリメチルアンモニウム、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウム、エタノールアミン等の有機アミン類等の有機アルカリ水溶液を使用することができる。アルカリ水溶液の濃度は、0.1重量%以上5重量%以下、好ましくは0.3重量%以上2重量%以下である。5重量%より高濃度のアルカリ水溶液を用いても現像速度は向上せず、また0.1重量%より希薄な水溶液を用いた場合には現像速度が遅くなるので好ましくない。アルカリ水溶液で未露光部を溶出させた後、水を用いて余分なアルカリ溶液を除くリンス行程が有効である。

【0047】有機溶剤系現像液としては、本発明で使用する感光性樹脂組成物を溶解する溶剤であれば使用することができる。本発明で使用する現像方法としては通常の方法と用いることができる。例えば、現像液中に浸すディップ方法、現像液を噴霧するスプレー法等を挙げることができる。特に、微細パターン形成のためにはスプレー現像法が極めて有効である。

【0048】本発明では、現像工程により形成されたペースト組成物パターンを焼成する工程を経て電気伝導性の高い銅系金属パターンを得ることができる。上記焼成する工程とは、光重合性導電ペースト組成物中の感光性樹脂組成物を飛散させ、かつ銅系金属粉末を焼結させる工程をいう。酸化しやすい銅系の金属の場合、非酸化性雰囲気中での焼成が好ましい。非酸化性雰囲気を形成するためのガスとしては、窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン等の不活性ガスを使用することができ、酸素濃度は100ppm以下好ましくは50ppm以下に保つ必要がある。又酸化しやすい金属の場合、水素、一酸化炭素等の還元性ガスあるいは前記の不活性ガスとの混合ガス等を用いることができる。焼成温度は使用する感光性樹脂組成物の種類によって異なるが、有機成分を飛散させるために少なくとも感光性樹脂組成物の分解温度以上の温度にする必要がある。また使用している金属の焼結温度以上にするにより金属粉末どうしが焼結するため、高い電気伝導性を有する導電体層を得ることができる。したがって、焼成温度は感光性樹脂組成物や金属の種類により異なるが、通常は300～1200℃の範囲、好ましくは400～1000℃の範囲が使用される。

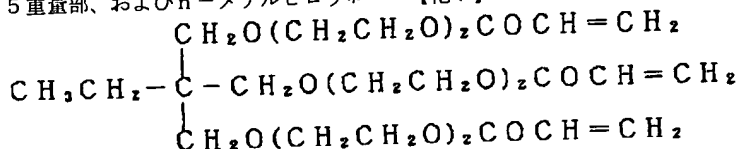
【0049】

【実施例】本発明を以下の実施例および比較例で具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

【0050】

【実施例1】メチルメタアクリレート65モル%、メタアクリル酸25モル%およびブチルアクリレート10モル%からなる分子量13万の共重合体50重量部に対

し、下記化8に示されるエチレンオキシド変性トリメロールプロパンアクリレート50重量部、2, 4-ジエチルチオキサントン1. 5重量部、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル3. 5重量部、およびn-メチルピロリ*



【0052】この感光性樹脂組成物5重量部（感光性樹脂組成物溶液で11. 4重量部）に対して、平均粒径3 μm の銅粉末45重量部を3本ロールミルで混練し、光重合性導電ペースト組成物を得た。使用した銅粉末中の酸素濃度は、酸素、窒素同時分析装置〔（株）堀場制作所製、EMGA-650型〕を用いて測定した結果、0. 15重量%であった。粒径が0. 2~5 μm に分布している粒子を90重量%以上含有しているアルミナ粉末および硼硅酸ガラス粉末各々45重量部に、分子重量8万のポリメチルメタクリレート5重量部、可塑剤としてジブチルフタレート2重量部、解こう剤として分子重量480のポリエチレングリコールオレイン酸エステル0. 2重量部、n-メチルピロリドンを13重量部を3本ロールミルを用いて十分に混合し、その後熱プレスにより成形することによって膜厚50 μm のグリーンシートを得た。上記ペースト組成物をグリーンシート上にロールコーターを用いて塗布し、70℃のオーブン中で乾燥した。乾燥後の膜厚は20 μm であった。次に露光マスクを介して250W超高压水銀灯の光を窒素雰囲気下で600秒照射し、15分間70℃で熱処理した。その後、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液としてスプレー現像した。パターン形成に用いたフォトマスクを、図1に示した。このパターンにおいて40 μm の線幅のものまでパターン化できた。これを窒素雰囲気下500℃で1時間保持し、さらに900℃で30分間焼成した。基板上に残ったパターンの厚みは15 μm であり、金属銅の光沢を有するものであった。また、上記の方法と同様にして、線幅1mm、長さ40mm、焼成後の膜厚13 μm のラインパターンを形成し体積抵抗率を測定したところ2. 6 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。これは金属銅の体積抵抗率である1. 7 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ に近い値であった。1週間後の積層体には外観上の変化は見られず、またパターン形成性能にも変化はなかった。

【0053】

【実施例2】メチルメタクリレート95モル%、メタクリル酸5モル%からなる分子量11万の共重合体50重量部に対して、ペンタエリスリトールトリアクリレート100重量部、イソプロピルチオキサントン3重量部、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル10重量部、エチレングリコールモノエチルエーテル130重量部をかくはんすることによって、感光性樹脂組成物溶液を得

*ドン135重量部をかくはんし、感光性樹脂組成物溶液を得た。

【0051】

【化7】

た。この樹脂組成物5重量部（感光性樹脂組成物溶液で9重量部）に対して、平均粒径2 μm の銅粉末25重量部を3本ロールミルを用いて混練し、光重合性導電ペースト組成物を作成した。使用した銅粉末の酸素含有量は、実施例1と同じ装置を用いて測定した結果、0. 1重量%であった。このペースト組成物をロールコーターを用いて実施例1と同じグリーンシート上に全面に塗布し、70℃で乾燥後25 μm の膜を得た。その後紫外線光源である250W超高压水銀灯で600秒フォトマスクを通して酸素濃度3~5%の窒素雰囲気下で露光し、潜像を形成した。さらにこれを1, 1, 1-トリクロロエタンを現像液としてスプレー現像法により現像した。図1に示したフォトマスクを用いて像を形成した結果、40 μm のパターンまで現像できた。さらに窒素雰囲気下500℃で60分間保持し、有機バインダー成分を除去し、ついで950℃まで昇温することにより粒子を焼結させ、金属銅光沢を有する体積抵抗率3. 2 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ の導電体層を得た。積層体の外観上の変化およびパターン形成性能の変化は1週間後には見られなかった。

【0054】

【実施例3】感光性樹脂組成物は、実施例1と同じ組成のもの5重量部に対して、酸素濃度0. 08重量%の平均粒径3 μm の銅粉末95重量部を3本ロールミルを用いて混練し光重合性導電ペースト組成物を得た。ロールコーターを用いて実施例1と同じグリーンシート上に10 μm の膜厚で全面に塗布した。実施例1と同様の方法により露光、現像、焼成を行った。その結果、図1に示したフォトマスクパターンにおいて60 μm のパターンを得ることができた。積層体の外観上の変化およびパターン形成性能の変化は1週間後には見られなかった。

【0055】

【実施例4】スチレンとマレイン酸モノエステルとの共重合体（モンサント社製、Scriset 550）をバインダーポリマーとして使用し、平均粒径3 μm の銅粉末を25重量部とし、酸素濃度3~5%の窒素雰囲気下で露光する以外は、実施例1と同様にして膜厚15 μm 、線幅80 μm の金属銅パターンを得ることができた。積層体の外観上の変化およびパターン形成性能の変化は1週間後には見られなかった。

【0056】

【実施例5】重合性多官能モノマーを30重量部とし、

平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、酸素含有率 0.08 重量%の銅粉末を 20 重量部とする以外は、実施例1と同じ条件で光重合性導電ペースト組成物を作成し、金属銅パターンを形成した。その結果、膜厚 $10\mu\text{m}$ 、線幅 $60\mu\text{m}$ の銅パターンを得た。積層体の外観上の変化およびパターン形成性能の変化は1週間後には見られなかった。

【0057】

【実施例6】重合性多官能モノマーを 80 重量部とし、平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、酸素含有率 0.08 重量%の銅粉末を 25 重量部とする以外は、実施例1と同様に光重合性導電ペースト組成物を作成し、金属銅パターンを形成した。その結果、膜厚 $10\mu\text{m}$ 、線幅 $60\mu\text{m}$ の銅パターンを得た。積層体の外観上の変化およびパターン形成性能の変化は1週間後には見られなかった。

【0058】

【実施例7】重合体として、無水マレイン酸 3 モル%、スチレン 3 モル%、メタクリル酸メチル 94 モル%からなる共重合体を用い、また平均粒径 $3\mu\text{m}$ 、酸素含有率 0.08 重量%の銅粉末を用い、現像液として 1 重量%コリン水溶液を使用する以外は実施例2と同様にして、

膜厚 $20\mu\text{m}$ 、線幅 $60\mu\text{m}$ の銅パターンを得た。

【0059】積層体の外観上の変化およびパターン形成性能の変化は1週間後には見られなかった。

【0060】

【実施例8】重合体として分子量 36 万のポリメチルメタクリレート、ラジカル重合性モノマーとしてペンタエリスリトールトリアクリレートを使用し、平均粒径が $2\mu\text{m}$ の酸化珪素-酸化亜鉛-酸化鉛系ガラスフリット 1 重量部を添加する以外は実施例2と同様にして線幅 $60\mu\text{m}$ のパターンを形成することが出来た。積層体の外観上の変化およびパターン形成性能の変化は1週間後には見られなかった。

【0061】

【実施例9】実施例1と同じ感光性樹脂組成物 5 重量部に対して、粒径が $0.2\sim 4\mu\text{m}$ に分布し平均粒径が $2\mu\text{m}$ の銅粉末 45 重量部を酸素濃度 10ppm 以下の窒素雰囲気下で 3 本ロールミルを用いて混合し光重合性導

電ペースト組成物を得た。得られたペースト組成物を $15\mu\text{m}$ の膜厚で実施例1と同じグリーンシート上に塗布した。用いた銅粉末の酸素含有量は 0.1 重量%以下であった。実施例1と同様の方法によって露光、現像を行い、前記フォトマスクパターンにおいてアンダーカットの少ない $40\mu\text{m}$ パターンの形成を確認した。焼成後に得られた金属銅薄膜の体積抵抗率は $2\mu\Omega\cdot\text{cm}$ であった。積層体の外観上の変化およびパターン形成性能の変化は1週間後には見られなかった。

【0062】

【発明の効果】本発明の光重合性導電ペースト組成物をセラミックスグリーンシート上に塗布した積層体を用いることによって、従来のペーストでは不可能であった高い導電性を有する厚膜ファインパターンを得ることが可能となるとともに、該ファインパターン作成において基板にラミネートする工程を省くことができ、さらにパターンを形成した積層体を多層に重ねて熱圧着し、セラミックス多層回路基板を容易に作成できる利点もある。また、本発明の積層体の形態で保存することにより、光重合性導電ペースト組成物を安定して保存することができる。

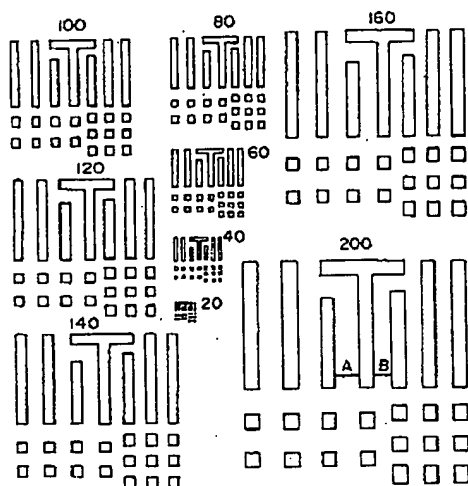
【図面の簡単な説明】

【図1】露光時に用いたフォトマスクパターンを示す説明図である。

【符号の説明】

- 20. パターンの線幅 (μm)
- 40. パターンの線幅 (μm)
- 60. パターンの線幅 (μm)
- 80. パターンの線幅 (μm)
- 100. パターンの線幅 (μm)
- 120. パターンの線幅 (μm)
- 140. パターンの線幅 (μm)
- 160. パターンの線幅 (μm)
- 200. パターンの線幅 (μm)
- A. パターン線幅の 2 倍
- B. パターン線幅の 1.5 倍

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵

H 0 1 B 1/16

H 0 5 K 3/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z 7244-5G

B 6921-4E